

Grundlagen des Magnetismus

Seminar zur Vorlesung Grundlagen der Materialwissenschaften

Historisches zum Magnetismus

Zeittafel

600 v. Chr.	Thales von Milet	λίθος μαγντις = Stein aus Magnesia
100 v. Chr.	Chinesen	Kompass
1269	P. Peregrinus	Magnetstein ordnet Eisennadeln entlang von Längengraden zwischen den "Polen" an
1600	W. Gilbert	Analogie zwischen Erdmagnetfeld und den Steinen des Peregrinus
1742	Le Seur/Jacquier	Kraft zwischen zwei Magneten ist proportional zu r^{-3}
1820	H.C. Oersted	Elektrische Ströme lenken Magnetnadel aus
1830 - 1845	M. Faraday	Magnetische Induktion: Generator, Transformator, ...
1864	C. Maxwell	Elektromagnetismus (Maxwell-Gleichungen)
1896	P. Zeeman	Aufspaltung von Linienspektren durch Magnetfelder
1900	P. Curie	Temperaturabhängigkeit des Magnetismus
1907	P. Weiss	Erste quantenmechanische Deutung des makroskopischen Magnetismus



Bedeutung des Magnetismus

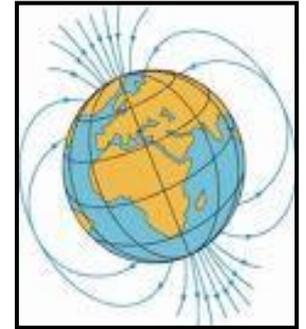
Natürliche Magnetfelder

Erdmagnetfeld

Ablenkung des Sonnenwindes (→ Polarlichter)
Orientierung von Zugvögel, Haie, Langusten
⇒ Fe_3O_4 -Nanopartikel

Sternmagnetfeld

Sonnenflecken (magnetische Schläuche)
Form planetarischer Nebel



In der Technik

Analytik

Datenspeicherung

Elektrotechnik

Hochenergiephysik

Medizin

Optik

Navigation

Sensorik

Beispiele

NMR, EPR, optische Spektroskopie

Magnetbänder, Diskettenlaufwerke, Festplatten

Spulen, Generatoren, Transformatoren

Ringbeschleuniger, Fusionsexperimente

MRTs, NMR-Verschiebungsreagenzien

Magnetooptische Kristalle

Schifffahrt

Giant Magneto-Resistance (GMR)-Sensoren

Supraleitende Quanteninterferenzdetektoren

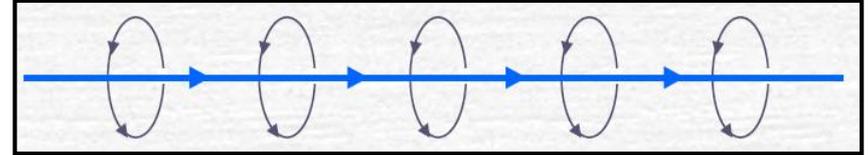
(SQUID)-Sensoren



Grundlagen des Magnetismus

Ursache eines Magnetfeldes

⇒ Bewegte Ladungsträger in einem Leiter



elektrischer Leiter

Die magnetische Feldstärke am Punkt P ergibt sich zu

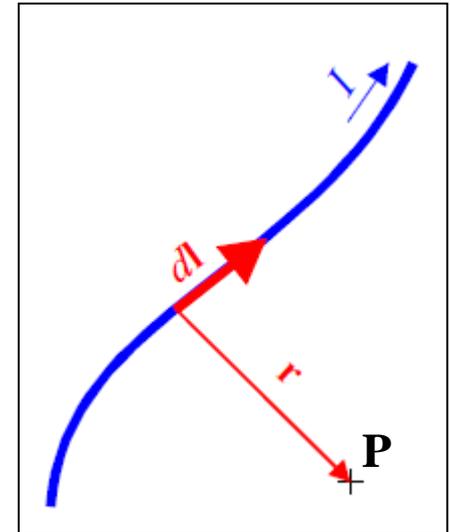
$$\mathbf{H} = \frac{I}{4\pi} \oint \frac{d\mathbf{l} \times \mathbf{r}}{r^3}$$

mit I = Stromstärke

$d\mathbf{l}$ = infinitesimales Leiterelement

\mathbf{r} = Vektor von $d\mathbf{l}$ zum Punkt P

⇒ 1. Maxwell'sches Gleichung = Biot-Savart'sches Gesetz

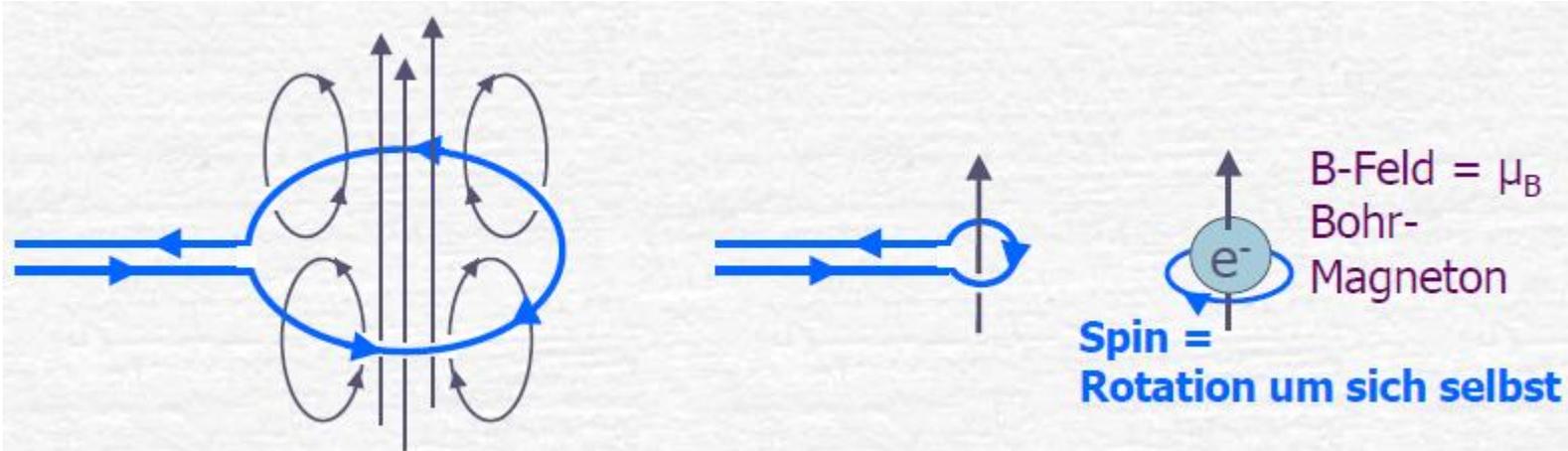


Erzeugung von Magnetfeldern

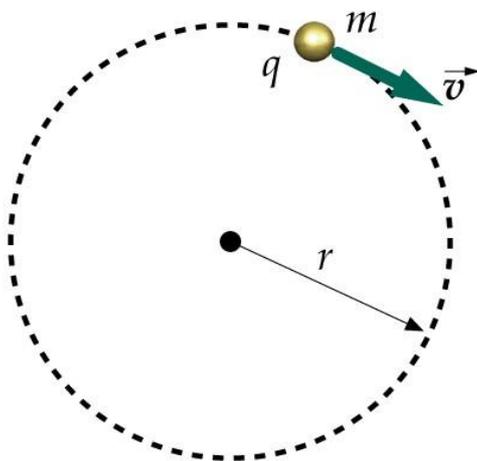
1. Direkt durch elektrische Ströme
2. Indirekt durch die Magnetisierung eines Ferromagneten

Grundlagen des Magnetismus

Ursache eines Magnetfeldes



Magnetfelder entstehen also durch Relativbewegung zwischen geladenen Teilchen:



Drehimpuls: $L = r \times p \Rightarrow L = m \cdot v \cdot r$

Magn. Moment: $\mu = I \cdot A = I \pi r^2$

Stromstärke: $I = q/T = qv/2\pi r$ mit $T =$ Umlaufzeit

$\Rightarrow \mu = I \cdot A = I \pi r^2 \cdot qv/2\pi r = 1/2 qvr$

$v \cdot r = L/m \Rightarrow \mu = qL/2m$

Für das Elektron ist der Bahndrehimpuls $L = \hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$

$\Rightarrow \mu = e \cdot \hbar / 2m_e \Rightarrow$

$$\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{4\pi \cdot m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$$

Grundlagen des Magnetismus

Magnetische Momente von Elementarteilchen

<u>Elementarteilchen</u>	<u>Bezeichnung</u>	<u>Moment μ</u>
Elektron	μ_e oder μ_B	$9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$
Myon	μ_μ	$4,49 \cdot 10^{-26} \text{ Am}^2$
Proton	μ_P	$1,41 \cdot 10^{-26} \text{ Am}^2$
Neutron	μ_N	$0,97 \cdot 10^{-26} \text{ Am}^2$

Magnetische Momente von Atomen

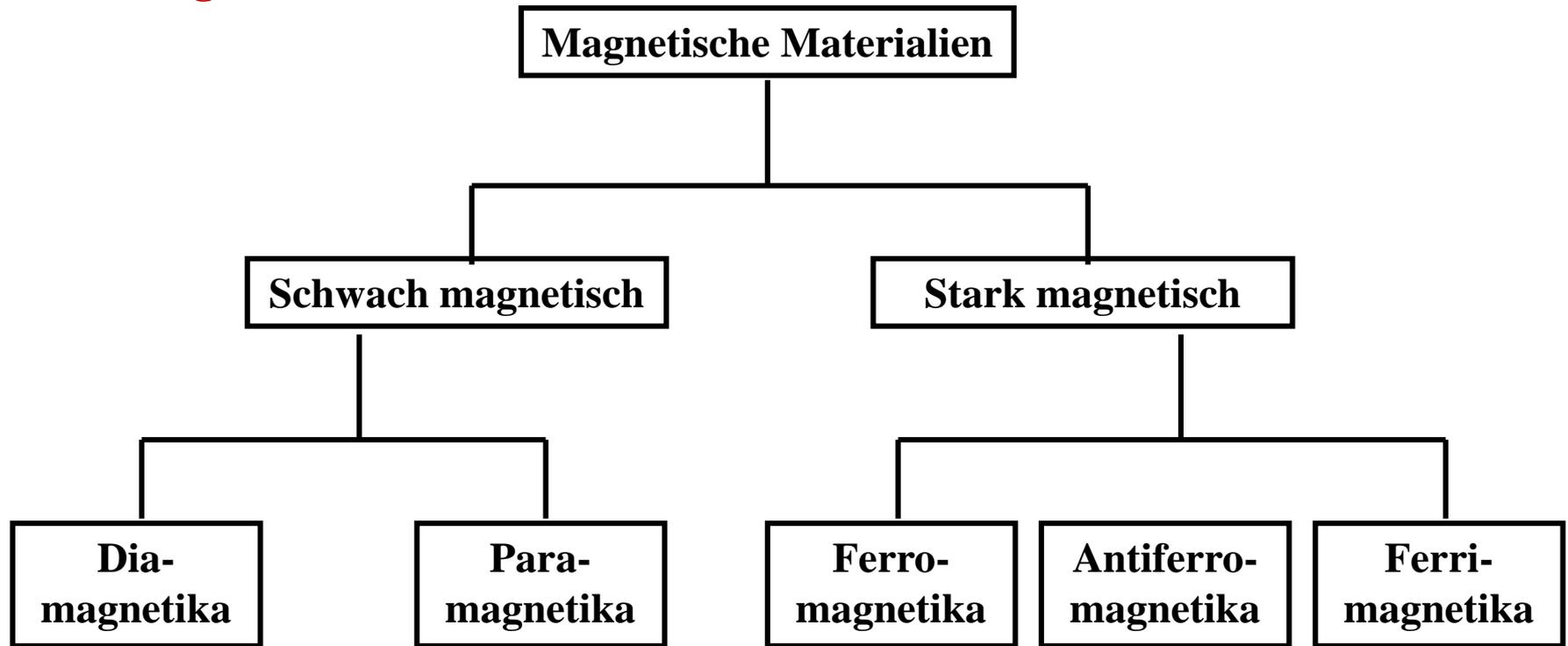
- **Bahnmoment** verknüpft mit dem Bahndrehimpuls
- **Spinmoment** verknüpft mit dem Spindrehimpuls
- **Kernmoment** durch den Drehimpuls des Atomkerns (der Nukleonen)

Magnetismus von Festkörpern

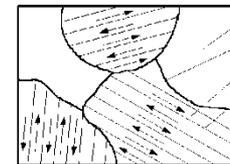
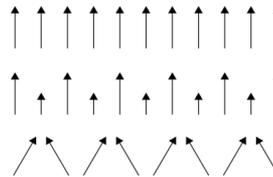
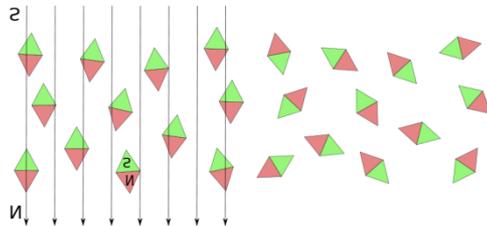
- **Diamagnetismus**
- **Paramagnetismus**
- **Ferromagnetismus**
- **Antiferromagnetismus**
- **Ferrimagnetismus**

Magnetische Materialien

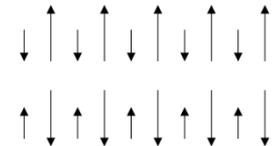
Einteilung



Induktion
gemäß der
Lenz'schen
Regel



Kristallit
Korngrenze
Weißscher Betirk
Blochwand



Grundlagen des Magnetismus

Magnetische Feldstärke H , magnetische Flussdichte B und Magnetisierung M

Ein Magnetfeld erzeugt im Vakuum einen magnetischen Fluss, dessen Stärke und Richtung durch Flusslinien veranschaulicht werden kann. Die Anzahl dieser Linien pro Flächeneinheit wird als **magnetische Flussdichte B** oder **magnetische Induktion** bezeichnet und ist proportional zur **magnetischen Feldstärke H** .

$$B = \mu_0 H$$

mit μ_0 = Permeabilität des Vakuums [Vs/Am]
 $= 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am

Die Flussdichte ändert sich beim Eindringen des magnetischen Feldes in Materie, was durch μ_r oder M ausgedrückt werden kann

$$B = \mu_0 \mu_r H$$

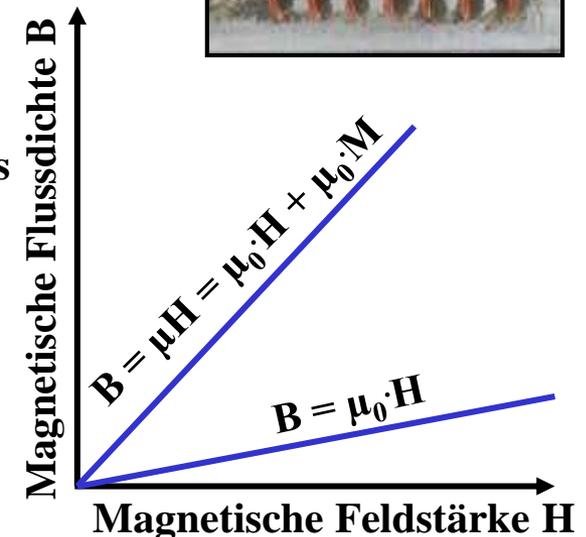
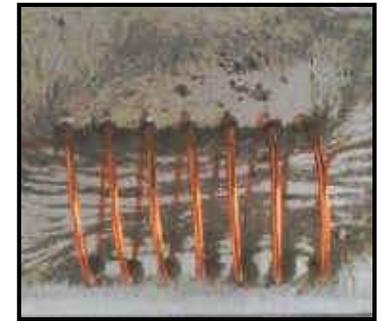
mit μ_r = Relative Permeabilität des Materials
 M = Magnetisierung

$$B = \mu H = \mu_0 H + \mu_0 M$$

$\mu = \mu_r \cdot \mu_0$ = Absolute Permeabilität

Volumenssuszeptibilität:

$$\chi_v = \frac{M}{H} = \frac{B_{\text{innen}} - B_{\text{außen}}}{B_{\text{außen}}}$$



Magnetische Materialien

Diamagnetismus

Der Diamagnetismus wird durch die magnetischen Bahnmomente der Elektronen hervorgerufen und tritt in jedem Material auf. Beim Einschalten eines Magnetfelds werden Kreisströme induziert, die nach der Lenz'schen Regel das äußere Magnetfeld abschwächen d.h.

$$\mu_r < 1 \text{ und } \chi < 0$$

- Der Diamagnetismus ist nur schwach und wird von anderen Magnetismusarten überlagert
- Der Diamagnetismus ist unabhängig von der Feldstärke und nahezu temperaturunabhängig
- Atome, Ionen und Moleküle mit abgeschlossenen Schalen bzw. Festkörper, welche aus solchen bestehen, sind diamagnetisch
- Supraleiter sind in nicht zu starken Feldern

ideale Diamagnete!

Material	Suszeptibilität χ [10^{-6}]
N ₂	-0,0003
Cu	-1,1
Pb	-1,8
C _{sp} ³	-2,1
Ag	-2,4
Hg	-2,9
C _{sp} ²	-2,1, -260
C ₆ H ₆	-7,2
NaCl	-13,9
Bi	-16,6
H ₂ O	-90

Magnetische Eigenschaften

Paramagnetismus

Paramagnetismus tritt auf, wenn ein permanentes magnetisches Moment vorliegt, wobei ungepaarte Elektronen (Spin-Magnetismus) oder nicht gefüllte Elektronenschalen (Bahn-Magnetismus) die Ursache sein können.

Ohne Magnetfeld sind die magnetischen Momente statistisch verteilt.

Im Magnetfeld werden diese so ausgerichtet, dass eine Verstärkung des äußeren Feldes eintritt, d.h. $\mu_r > 1$ und $\chi > 0$

Temperaturabhängigkeit paramagnetischer Materialien

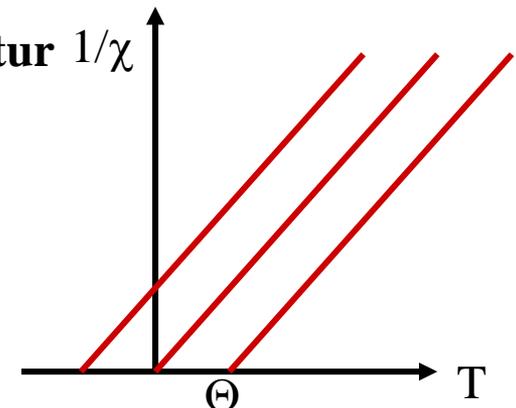
Curie-Weiß-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

mit Θ = paramagnetische Curie-Temperatur $1/\chi$

C = Curiekonstante

Die paramagnetische Suszeptibilität wird mit steigender Temperatur kleiner, da die thermische Bewegung der magnetischen Ordnung entgegenwirkt

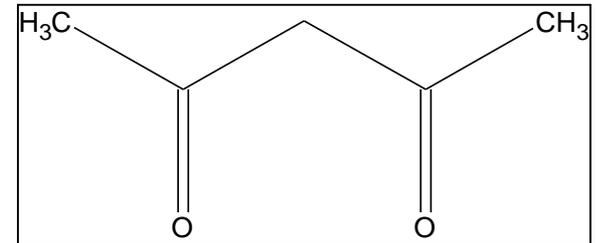


Magnetismus im Praktikum

Zu untersuchende Proben (Komplexe)

- $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ Mn^{3+} $[\text{Ar}]3d^4$ verzerrt-oktaedrisch l.s. oder h.s.?
- $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ Co^{3+} $[\text{Ar}]3d^6$ verzerrt-oktaedrisch l.s. oder h.s.?

Acac = Acetylacetonat = Anion des 2,4-Pentandionats

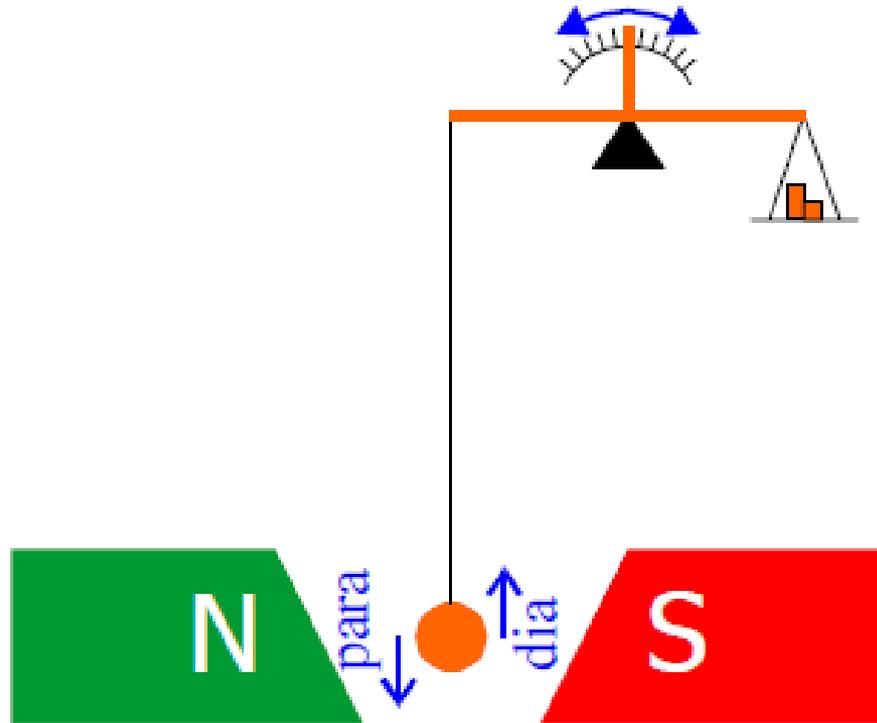


Aufgaben

1. **Synthese der Komplexe**
2. **Bestimmung der Ausbeute**
3. **Aufnahme von IR-Spektren**
4. **Bestimmung der Zahl der ungepaarten Elektronen mit Hilfe einer Faraday-Magnetwaage**

Analytische Bestimmungsmethode

Faraday/Gouy-Magnetwaage



Diamagneten werden aus dem Feld herausgedrängt ⇒ **Gewichtsabnahme**

Paramagneten werden in das Feld hineingezogen ⇒ **Gewichtszunahme**

Auswertung im Praktikum

Messwert ist die Volumenssuszeptibilität = χ_V (dimensionslos)

- 1. Umrechnung in die Grammsuszeptibilität: $\chi_g \cdot m = \chi_V \cdot V$ bzw. $\chi_g = \chi_V / \rho$**
erfordert die Bestimmung des Volumens $V = \pi r^2 l$ und der Dichte $\rho = m/V$
Einheit von χ_g ist $[\text{cm}^3/\text{g}]$
- 2. Umrechnung in die molare Suszeptibilität: $\chi_g \cdot M = \chi_V \cdot V_{\text{mol}} = \chi_{\text{mol}}$**
erfordert die Bestimmung der Molmasse M der Komplexe
Einheit von χ_{mol} ist $[\text{cm}^3/\text{mol}]$
- 3. Korrektur des Wertes durch den diamagnetischen Anteil der chemischen Komponenten, da wir nur den paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität ermitteln wollen, d.h. die Zahl der ungepaarten Elektronen!**
 - a. Liganden (dreimal acac)**
 - b. Metallzentrum (innere Elektronen, d.h. abgeschlossene Schalen)**
 - c. $\chi_{\text{mol}}' = \chi_{\text{mol}} -$ (diamagnetische Korrektur)**

Auswertung im Praktikum

Ziel ist die Bestimmung der Anzahl der ungepaarten Elektronen

4. Berechnung des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff}

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83[(\chi_{\text{mol}}')(\text{T})]^{1/2}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83[(\chi_{\text{mol}}')(298 \text{ K})]^{1/2}$$

$$\mu_{\text{eff}} = x \text{ Bohr'sche Magnetonen}$$

5. Berechnung der Anzahl ungepaarter $e^- = n$

$$\mu_{\text{eff}} = [n(n+2)]^{1/2}$$

$$(\mu_{\text{eff}})^2 = n(n+2) = n^2 + 2n$$

$$n^2 + 2n - (\mu_{\text{eff}})^2 = 0$$

$$n_{1,2} = -1 \pm [1 + (\mu_{\text{eff}})^2]^{1/2}$$

Cations ^b		Anions	
Li ⁺	-1.0	F ⁻	-9.1
Na ⁺	-6.8	Cl ⁻	-23.4
K ⁺	-14.9	Br ⁻	-34.6
Rb ⁺	-22.5	I ⁻	-50.6
Cs ⁺	-35.0	NO ₃ ⁻	-18.9
Tl ⁺	-35.7	ClO ₃ ⁻	-30.2
NH ₄ ⁺	-13.3	ClO ₄ ⁻	-32.0
Hg ²⁺	-40.0	CN ⁻	-13.0
Mg ²⁺	-5.0	NCS ⁻	-31.0
Zn ²⁺	-15.0	OH ⁻	-12.0
Pb ²⁺	-32.0	SO ₄ ²⁻	-40.1
Ca ²⁺	-10.4	O ²⁻	-12.0
Neutral Atoms			
H	-2.93	As(III)	-20.9
C	-6.00	Sb(III)	-74.0
N (ring)	-4.61	F	-6.3
N (open chain)	-5.57	Cl	-20.1
N (imide)	-2.11	Br	-30.6
O (ether or alcohol)	-4.61	I	-44.6
O (aldehyde or ketone)	-1.73	S	-15.0
P	-26.3	Se	-23.0
As(V)	-43.0		
Some Common Ligands			
H ₂ O	-13	C ₂ O ₄ ²⁻	-25
NH ₃	-18	acetylacetonate	-52
C ₂ H ₄	-15	pyridine	-49
CH ₃ COO ⁻	-30	bipyridyl	-105
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	-46	<i>o</i> -phenanthroline	-128
Constitutive Corrections			
C=C	5.5	N=N	1.8
C=C—C=C	10.6	C=N—R	8.2
C≡C	0.8	C—Cl	3.1
C in benzene ring	0.24	C—Br	4.1

^a Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag: New York, 1986; p 3.

^b The inner core diamagnetism of the first-row transition metals can be taken as approximately -13×10^{-6} (cgs units) mol⁻¹.

Auswertung im Praktikum

Berechnete (spin-only) und experimentelle Werte der magnetischen Momente μ für die wichtigsten Ionen der 3d-Metalle

Central metal	No. of <i>d</i> electrons	High spin complexes			Low spin complexes		
		No. of unpaired electrons	μ (expt) BM	μ (calc) ^b BM	No. of unpaired electrons	μ (expt) BM	μ (calc) ^b BM
Ti ³⁺	1	1	1.73	1.73	—	—	—
V ⁴⁺	1	1	1.68–1.78	1.73	—	—	—
V ³⁺	2	2	2.75–2.85	2.83	—	—	—
V ²⁺	3	3	3.80–3.90	3.88	—	—	—
Cr ³⁺	3	3	3.70–3.90	3.88	—	—	—
Mn ⁴⁺	3	3	3.8–4.0	3.88	—	—	—
Cr ²⁺	4	4	4.75–4.90	4.90	2	3.20–3.30	2.83
Mn ³⁺	4	4	4.90–5.00	4.90	2	3.18	2.83
Mn ²⁺	5	5	5.65–6.10	5.92	1	1.80–2.10	1.73
Fe ³⁺	5	5	5.70–6.0	5.92	1	2.0–2.5	1.73
Fe ²⁺	6	4	5.10–5.70	4.90	0	—	—
Co ³⁺	6	4	—	4.90	0	—	—
Co ²⁺	7	3	4.30–5.20	3.88	1	1.8	1.73
Ni ³⁺	7	3	—	3.88	1	1.8–2.0	1.73
Ni ²⁺	8	2	2.80–3.50	2.83	—	—	—
Cu ²⁺	9	1	1.70–2.20	1.73	—	—	—

^a Burger, K. *Coordination Chemistry: Experimental Methods*; Butterworth: London, 1973.

^b Spin-only value.

Auswertung im Praktikum

IR-Spektren der $[M(\text{acac})_3]$ -Komplexe mit $M = \text{Mn}, \text{Co}$

